

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002234000  
PUBLICATION DATE : 20-08-02

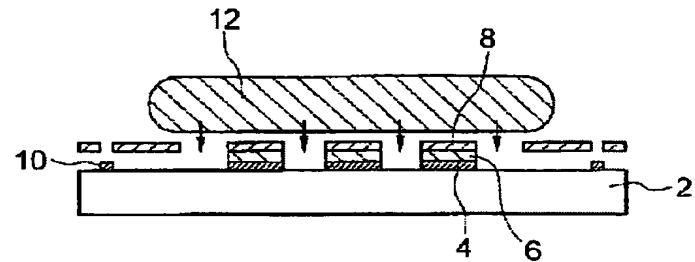
APPLICATION DATE : 02-11-01  
APPLICATION NUMBER : 2001337441

APPLICANT : NEC CORP;

INVENTOR : OKAMOTO AKIHIKO;

INT.CL. : B82B 3/00 H01J 9/02 // C01B 31/02

TITLE : METHOD FOR FORMING PATTERN OF CARBON NANO-TUBE



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method capable of easily performing minute pattern forming of carbon nano-tube film and of forming a carbon nano-tube pattern of a good flatness, a good shape of a pattern end part, and improved reliability in isolation between elements.

SOLUTION: When a pattern is formed with wet etching carbon nano-tube 6 by a transferring method, solution used for dissolving binder used in the transferring method is used as solution used for wet etching and carbon nano-tube entangled during wet etching is scoured off with cloth-like matter 12. When the pattern is formed by dry etching for the carbon nano-tube, metal film or film of material not damaged during dry etching and not damaging the carbon nano-tube during removal is used as a mask.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] a substrate top -- or the pattern-formation approach of the carbon nanotube characterized by to twine and to rub said carbon nanotube which existed off while are the approach of forming the pattern of a carbon nanotube by removing through the mask which fixed on the substrate with which the thin film was given to surface [ at least / a part of ], and which formed in the predetermined pattern the carbon nanotube containing a binder which twined and existed and using the solution which dissolves said binder in removal of a carbon nanotube.

[Claim 2] The pattern formation approach of the carbon nanotube according to claim 1 which rubs a carbon nanotube off by the quality of a blanket-like object while removing a carbon nanotube by including the solution used for removal in the quality of a blanket-like object, and \*\*\*\*(ing) a carbon nanotube qualitatively [ said ] of a blanket-like object.

[Claim 3] The pattern formation approach of a carbon nanotube according to claim 1 or 2 that a mask consists of a metal, glass, or ceramics.

[Claim 4] A carbon nanotube is the pattern formation approach of a carbon nanotube given in any 1 term of claims 1-3 which are the nanotubes containing nano particle.

[Claim 5] Or it is the approach of forming the pattern of a carbon nanotube by removing some carbon nanotubes which fixed on the substrate with which the thin film was given to surface [ at least / a part of ] by the 1st dry etching approach. a substrate top -- It is the matter which does not receive a damage as a mask in the pattern formation of a carbon nanotube at the time of a metal membrane or said 1st dry etching. The pattern formation approach of the carbon nanotube characterized by using the film of the matter which does not give a damage at a carbon nanotube at the time of said mask removal.

[Claim 6] Said 1st dry etching approach is the pattern formation approach of the carbon nanotube characterized by being the approach of burning in an oxygen ambient atmosphere.

[Claim 7] The pattern formation approach of a carbon nanotube according to claim 5 or 6 that a metal membrane is the aluminum film, the titanium film, a gold film, the molybdenum film, the tungsten film, or a silver film.

[Claim 8] The pattern formation approach of a carbon nanotube according to claim 5 or 6 that it is the matter which does not receive a damage at the time of said 1st dry etching, and the film of the matter which does not give a damage to a carbon nanotube at the time of removal is the silicon dioxide film or aluminum oxide film.

[Claim 9] A carbon nanotube is the pattern formation approach of a carbon nanotube given in any 1 term of claims 5-8 which are a single Wall nanotube or a multi-wall nanotube.

[Claim 10] A single Wall nanotube or a multi-wall nanotube is the pattern formation approach of the carbon nanotube according to claim 9 which is a purification nanotube from which nano particle was removed.

[Claim 11] A carbon nanotube is the pattern formation approach of a carbon nanotube according to claim 1 to 9 of removing the nano particle which is a nanotube containing nano particle and remained between the patterns of a carbon nanotube by carrying out lift off of these some thin films [ at least ].

[Claim 12] A carbon nanotube is the pattern formation approach of a carbon nanotube according to claim 5 to 9 of removing by the 2nd dry etching approach that said 1st dry etching differs the nano particle which is a nanotube containing nano particle and remained between the patterns of a carbon nanotube.

[Claim 13] The pattern formation approach of a carbon nanotube according to claim 12 of removing the catalyst metal with which said 2nd dry etching approach constitutes said a part of nano particle [ at least ] from any one of sputter etching, chemical etching, reactant etching, reactant sputter etching, ion beam etching, and the reactant ion beam etching.

[Claim 14] The carbon nanotube film is the pattern formation approach of a carbon nanotube given in any 1 term of claims 1-13 formed by screen printing, the spray method, or the replica method.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the pattern formation approach of the carbon fine structure ingredient containing a carbon nanotube.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] The thing tough chemically and mechanically is known and the carbon nanotube attracts attention also as an ingredient of an electron source. One or more cylinders with which the carbon nanotube rounded off the graphite-like carbon atomic plane of the number atomic layer of thickness in the shape of a tube become nest-like, and an outer diameter is [ die length ] the very minute tubular matter of mum order to nm order. That which one thing consisted the single Wall nanotube and two or more cylinders consisted [ the cylinder ] nest-like of is called the multi-wall nanotube.

[0003] As a generation method of a carbon nanotube, the arc discharge method, the CVD method, the laser ablation method, etc. are learned. The generated carbon nanotube is the soot-like thing mixed with impurities, such as a particle of carbon other than a carbon nanotube. In the single Wall nanotube and multi-wall nanotube which were formed especially by the arc discharge method, since a catalyst metal, for example, iron, nickel, cobalt, an yttrium, a lanthanum, etc. are needed in process of generation, it is the soot-like thing in which the metal particle was also contained. Here, metal particles, such as a catalyst metal produced in process of impurities, such as a carbonaceous particle, or generation, are called nano particle.

[0004] At the time of discharge, first, from the amorphous carbon with which amorphous carbon was covered and covered by the catalyst metal particle front face, two or more nanotubes grew and the purification process of the carbon nanotube by the arc discharge method is entangled with other nanotubes mutually. With the catalyst metal after formation, the front face is covered with the amorphous carbon thin film. Moreover, it is formed while a carbon particle also discharges, and there is a thing adhering to a nanotube, and two or more have joined together through a carbon particle depending on the case. Thus, the carbon nanotube is entangled by the particle.

[0005] These nano particle can be removed from the carbon nanotube generated by the describing [ above ] arc discharge method comparatively easily. A carbon particle is a short time in an oxygen ambient atmosphere, for example, can be removed mostly, without producing degradation of a nanotube in 15 minutes in about 450 degrees C among atmospheric air. A carbon particle with many association between carbon atoms with this imperfect tends to react with oxygen, and oxidation removal of the carbon particle is carried out alternatively.

[0006] Furthermore, the amorphous carbon which is wearing a catalyst surface of metal is removed, and a catalyst metal is exposed to a front face with this process. This catalyst metal, for example, cobalt, an yttrium, iron, nickel, and a lanthanum are removable by processing for 2 hours or more by after the above-mentioned heat treatment (for example, about 35% of hydrochloric acid). Since the carbon thin film of the shape of amorphous [ which was wearing the front face by heat treatment ] was removed, it can etch by acid treatment. Thus, it is called the carbon nanotube which had the carbon nanotube from

which nano particle was removed refined.

[0007] In order to use a carbon nanotube as an electron source, it is necessary to form on a substrate by using the soot carbon nanotube of the above as the carbon nanotube film. In order to use it as an electron source of a field emission display (FED) especially, the detailed pattern formation of the carbon nanotube film is required.

[0008] In FED using a carbon nanotube, the gate electrode which pulls out an electron is located in the cathode upper part which used the carbon nanotube film, and the anode with which the fluorescent substance of red, green, and blue was further given to the upper part is arranged. Thus, the structure which consists of a cathode, the gate, and an anode is called triode structure. Although an electrical potential difference is impressed to the gate, an electron is pulled out from the carbon nanotube which is a cathode, an anode is irradiated and a fluorescent substance is made to color, the structure which an electron does not pour in can be formed in the gate by forming an insulator layer on a cathode, forming a cathode hole further, and forming a gate electrode around the hole on an insulator layer. Although form two or more said triode structures further, it is made to operate uniquely fundamentally and an image is expressed in FED therefore, the detailed pattern formation of the carbon nanotube film needs to be required, and it is necessary to make it operate independently electrically. In addition, since an anode electrode forms in the confrontation glass of FED separately, triode structure puts below the structure which consists of the cathodes, insulator layers, and gate electrodes which mainly consist of carbon nanotubes.

[0009] As an approach of forming in a predetermined pattern by using a carbon nanotube as the film, what used and carried out patterning of the adhesive tape to the predetermined pattern on the substrate at JP,2000-203821,A is put in into the solution which distributed the carbon nanotube, and after making a carbon nanotube deposit on a substrate by carrying out natural evaporation of the solution, the method of obtaining the carbon nanotube film of a predetermined pattern is indicated by exfoliating adhesive tape. The pattern is formed by more specifically putting the copper plate with which adhesive tape was put on the predetermined pattern into a beaker with the solution which distributed the carbon nanotube, carrying out the laminating of the carbon nanotube on a copper plate, and finally exfoliating adhesive tape by evaporating a solution.

[0010] After making it distribute in a resist, applying a carbon nanotube to a substrate and exposing and developing it to a predetermined pattern, according to making a fixed ingredient adhere on a carbon nanotube, a carbon nanotube is fixed to a substrate and the method of leaving only a carbon nanotube and a fixed ingredient is indicated by carrying out lift off of the resist further by JP,6-252056,A.

[0011] The approach of forming a carbon nanotube by screen-stencil on cathode metal wiring is reported to 99 Digest, and SID'p1137 (1999) and SID'00 Digest and p329 (2000).

[0012] How to form the slurry containing a carbon nanotube and a binder in Feng-Yu Chuang, SID00 Digest, and p329 (2000) by screen-stencil as an electron source of FED is indicated.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, according to the approach shown in JP,2000-203821,A A carbon nanotube twines each other intricately [ since a diameter is the tubular matter with a very high aspect ratio whose die length is several micrometers in several nm - dozens of nm ]. When the carbon nanotube made to deposit by natural evaporation on the substrate which stuck adhesive tape exfoliated a tape, it had the problem that an edge could be twined turned over, or could not overflow and it could not form a beautiful pattern. That is, since there was die length of several micrometers, in case natural evaporation of the carbon nanotube was carried out, when the carbon nanotube on a substrate and the carbon nanotube on adhesive tape would become entangled and accumulate and exfoliated adhesive tape, it was that by which a carbon nanotube remains in the part which the carbon nanotube on a substrate also exfoliated in coincidence, or exfoliated adhesive tape. Moreover, the carbon nanotube film formed of natural evaporation was difficult to obtain the flat carbon nanotube film from a solvent not evaporating in homogeneity.

[0014] Since according to the approach of JP,6-252056,A the resist was made to distribute a carbon nanotube and patterning was carried out, in order to prevent stopping exposing, there was a problem that

the consistency of the carbon nanotube in the film which was able to obtain the content of a carbon nanotube not much highly for a showy flaw and its reason will fall.

[0015] It was that to which the consistency of the carbon nanotube in the film which needed to be mixed with the solvent or the binder in order to ink-ize by the approach of forming a pattern using 99 Digest, and SID'p1137 (1999) and SID'00 Digest and the screen-stencil reported to p329 (2000) to screen-stencil, therefore was obtained like said JP,6-252056,A by this approach falls. Moreover, when volatilizing the solvent in ink, it was difficult to volatilize homogeneity, and when a cavity was generated into the part from which the solvent escaped, the problem that minute irregularity arose was in the carbon nanotube film.

[0016] By Feng-Yu Chuang, SID00 Digest, and the screen-stencil approach indicated by p329 (2000), although formation of about several 100-micrometer pattern was possible, formation of detailed pattern several 10 micrometers or less was difficult.

[0017] Its configuration of a pattern edge is well good again, and surface smoothness aims this invention at offering the approach of forming the carbon nanotube pattern whose dependability in the insulation between components improved while it was made in view of the situation mentioned above and can perform detailed pattern formation of the carbon nanotube film easily.

[0018]

[Means for Solving the Problem] This invention offers the pattern formation approach of the carbon nanotube shown in following the (1) - (14), in order to attain said purpose.

[0019] (1) a substrate top -- or the pattern-formation approach of the carbon nanotube characterized by to twine and to rub said carbon nanotube which existed off while are the approach of forming the pattern of a carbon nanotube by removing through the mask which fixed on the substrate with which the thin film was given to surface [ at least / a part of ], and which formed in the predetermined pattern the carbon nanotube containing a binder which twined and existed and using the solution which dissolves said binder in removal of a carbon nanotube.

[0020] (2) The pattern formation approach of the carbon nanotube of (1) which rubs a carbon nanotube off by the quality of a blanket-like object while removing a carbon nanotube by including the solution used for removal in the quality of a blanket-like object, and \*\*\*\*(ing) a carbon nanotube qualitatively [ said ] of a blanket-like object.

[0021] (3) (1) which a mask becomes from a metal, glass, or the ceramics, or the pattern formation approach of the carbon nanotube of (2).

[0022] (4) A carbon nanotube is the pattern formation approach of the carbon nanotube of (1) - (3) which is a nanotube containing nano particle.

[0023] (5) Or it is the approach of forming the pattern of a carbon nanotube by removing some carbon nanotubes which fixed on the substrate with which the thin film was given to surface [ at least / a part of ] by the 1st dry etching approach. a substrate top -- It is the matter which does not receive a damage as a mask in the pattern formation of a carbon nanotube at the time of a metal membrane or said 1st dry etching. The pattern formation approach of the carbon nanotube characterized by using the film of the matter which does not give a damage at a carbon nanotube at the time of said mask removal.

[0024] (6) Said 1st dry etching approach is the pattern formation approach of the carbon nanotube characterized by being the approach of burning in an oxygen ambient atmosphere.

[0025] (7) (5) whose a metal membrane is the aluminum film, the titanium film, a gold film, the molybdenum film, the tungsten film, or a silver film, or the pattern formation approach of the carbon nanotube of (6).

[0026] (8) (5) whose film of the matter which does not give a damage to a carbon nanotube at the time of removal it is the matter which does not receive a damage at the time of said 1st dry etching, and is the silicon dioxide film or aluminum oxide film, or the pattern formation approach of the carbon nanotube of (6).

[0027] (9) A carbon nanotube is the pattern formation approach of the carbon nanotube of (5) - (8) which is a single Wall nanotube or a multi-wall nanotube.

[0028] (10) A single Wall nanotube or a multi-wall nanotube is the pattern formation approach of the

carbon nanotube of (9) which is the purification nanotube from which nano particle was removed.  
[0029] (11) a carbon nanotube -- nano -- particle -- having contained -- a nanotube -- it is -- a carbon nanotube -- a pattern -- between -- having remained -- nano -- particle -- this -- a thin film -- at least -- a part -- lift off -- carrying out -- things -- removing -- ( -- one -- ) - ( -- nine -- ) -- a carbon nanotube -- pattern formation -- an approach .

[0030] (12) A carbon nanotube is the pattern formation approach of the carbon nanotube of (5) - (9) which removes by the 2nd dry etching approach that said 1st dry etching differs the nano particle which is a nanotube containing nano particle and remained between the patterns of a carbon nanotube.

[0031] (13) The pattern formation approach of the carbon nanotube of (12) which removes the catalyst metal with which said 2nd dry etching approach constitutes said a part of nano particle [ at least ] from any one of sputter etching, chemical etching, reactant etching, reactant sputter etching, ion beam etching, and the reactant ion beam etching.

[0032] (14) The carbon nanotube film is the pattern formation approach of the carbon nanotube of (1) - (13) formed by screen printing, the spray method, or the replica method.

[0033]

[Embodiment of the Invention] The example 1 of [example 1] this invention is explained using drawing 1 - drawing 4 . Drawing 1 shows the condition that the single Wall nanotube film 6 was formed by the replica method on the conductor wiring 4 formed in the substrate 2.

[0034] A replica method impresses a supersonic wave etc. first and distributes a carbon nanotube in a solvent. Thereby, a nanotube is atomized and divided. Next, on a filter paper, suction filtration is slushed and carried out and a carbon nanotube thin film is formed. A nitrocellulose or ethyl cellulose is applied to a substrate as a binder, vertical reversal of the carbon nanotube film on a filter paper is carried out, and it imprints to a substrate. Next a filter paper is removed and a thin film is formed. Since a carbon nanotube film front face is a field adjacent to a filter paper front face, it serves as surface smoothness equivalent to a filter paper front face.

[0035] The carbon nanotubes and nano particle of the shape of tubing with a very high aspect ratio whose die length a diameter is several micrometers in several nm - dozens of nm twine intricately, and suit this carbon nanotube film.

[0036] In this example, as shown in drawing 2 , it arranges so that the mask 8 made with a metal, glass, the ceramics, etc. may be aligned with the conductor wiring 4 of a substrate. Here, alignment of conductor wiring and a mask can be easily performed by using the eye alignment mark 10 formed in the part outside a carbon nanotube field for arrangement of a mask.

[0037] Then, the carbon nanotube and nano particle which used the quality 12 of a blanket-like object, such as the etching reagent which dissolves the binder component used for formation of the carbon nanotube film 6 as shown in drawing 3 , for example, the glass fiber in which the methyl ethyl ketone was included, \*\*\*\*(ed), twined, and existed are removed, and patterning of the carbon nanotube film is performed. Since the carbon nanotube film obtained by the replica method is very precise, the part covered with the mask remains fixed on conductor wiring without dissolving, even if it \*\*\*\* using the quality of a blanket-like object containing an etching reagent. The configuration after carrying out patterning of the carbon nanotube film to drawing 4 was shown.

[0038] Although the replica method was mentioned as the carbon nanotube film formation approach, formation of the pattern to the carbon nanotube film formed using approaches, such as screen-stencil and a spray method, is applicable similarly.

[0039] When cellulose system fixing material, such as a nitrocellulose, is used with a replica method, volatility of a solvent, for example, a methyl ethyl ketone, is high, removal from the film is easy, and a residual volatile substance is removed by being drawn in at the time of membrane formation. Since the residual volatile substance is removed when electron emission of the electric field is impressed and carried out to the carbon nanotube film, ionization of residual gas is controlled. Therefore, the abnormality discharge by discharge and the component destruction by it are controlled, and the life of a display can be lived long.

[0040] Moreover, in a replica method, since the consistency of the carbon nanotube film becomes high

as compared with other membrane formation approaches and the field which touched the flat filter paper at the time of suction turns into a top face, a front face becomes flat. When an insulator layer and gate membrane formation are besides given, as compared with other approaches, it is easy to form the stable triode structure. On the other hand, in print processes, when printing by forming a pattern in a screen, a pattern can be formed. However, it is necessary to mix a paste, and moreover, as compared with a replica method, the consistency of a carbon nanotube is low, and a front face becomes rude. When an insulator layer and gate membrane formation are besides given, it is hard to form the stable triode structure. From the above thing, when this invention is used for the carbon nanotube film formed with the replica method, good isolation is possible and the stable triode structure can be formed.

[0041] moreover -- although a carbon nanotube and nano particle were removed using the quality 12 of a blanket-like object, such as a glass fiber in which the solvent was included, while sprinkling other approaches, for example, a solvent, -- brush bushes -- carrying out -- etc. -- it is also possible to carry out \*\*\*\* removal. However, since it is also possible to be easy to contain an volatile high solvent qualitatively of a blanket-like object, and for a configuration to be able to deform moreover according to a pattern, and to pressurize coincidence moreover, it is desirable although precise carbon nanotube film like the sample produced with the replica method is removed.

[0042] Moreover, in case it \*\*\*\*\*, in order for the excessive force to also join a mask in addition to a nanotube, not mask material that transforms or is easy to crush, such as a resist and a tape, but a metal, glass, and a ceramic are good. When the organic substance etc. especially dissociates and it remains into an emitter part, a gas evolution starts at the time of FED actuation, a degree of vacuum deteriorates, ionization of residual gas arises, and the abnormality discharge by discharge starts. Such a problem does not arise with a metal, glass, and a ceramic. Maintaining reinforcement, thin-film-izing is possible for especially a metal, and it is the most desirable.

[0043] The refined carbon nanotube film can also apply this example. However, in the refined nanotube, when it \*\*\*\* by the quality of a blanket-like object which dipped the solvent, if the refined nanotube contains a solvent, swelling and deformation will be observed. Therefore, the edge of the \*\*\*\*(ed) nanotube swells up, and it deforms and a pattern deteriorates. Depending on the case, a crack arises at the time of desiccation. On the other hand, as for the nanotube which is not refined, swelling and deformation are hardly seen. Since there is particle, it is because a nanotube becomes entangled and it has become the firm film.

[0044] Therefore, cost does not start as compared with the refined nanotube, but it becomes empty and it is [ the nanotube which is not refined does not have degradation of the configuration of pattern NINGU, and ] desirable.

[0045] The example 2 of [example 2] this invention is explained using drawing 5 . (1) of drawing 5 shows the sectional view after forming the metaled cathode wiring 24 on a glass substrate 22 at a stripe-like pattern. As the formation approach of cathode wiring, after forming a metal membrane in the whole surface of a glass substrate by vacuum evaporationo, the spatter, and the approach of CVD and applying a resist, the approach of exposing and developing negatives to a stripe-like pattern, etching a metal membrane, and exfoliating a resist after that is mentioned, for example.

[0046] Then, as shown in (2) of drawing 5 , the single Wall nanotube formed using the catalyst metal by the multi-wall nanotube or arc discharge or the single Wall nanotube which removed the catalyst metal is mixed with an organic binder, and it forms in the whole substrate of (1) of drawing 5 as carbon nanotube film 26. As the formation approach of the carbon nanotube film, there is a replica method etc., for example.

[0047] Then, a resist 30 is applied in order to form the aluminum film 28 used as a mask on the carbon nanotube film 26 of (2) of drawing 5 , and to carry out pattern formation on this aluminum film continuously, as shown in (3) of drawing 5 .

[0048] Then, as shown in (4) of drawing 5 , together with the cathode circuit pattern 24, exposure and development are performed for the above-mentioned resist 30 in the shape of a stripe.

[0049] Then, as shown in (5) of drawing 5 , the aluminum film 28 is etched into a mask for the resist 30 by which patterning was carried out [ above-mentioned ].

[0050] Then, a resist is exfoliated as shown in (6) of drawing 5.

[0051] Then, as shown in (7) of drawing 5, it removes by burning the carbon nanotube film exposed to a front face using a dry etching system, for example, O<sub>2</sub> plasma ashing device. It includes with combustion here, not only when raising sample temperature, but O<sub>2</sub> plasma activated without raising substrate temperature and the approach of it being radical and oxidizing, i.e., ashing.

[0052] Finally, as shown in (8) of drawing 5, patterning of the carbon nanotube film can be carried out on the cathode wiring 24 by removing the aluminum film on the carbon nanotube film 26 by wet etching with phosphoric acid, especially the heated phosphoric acid.

[0053] Even if the change with micro observation with an electron microscope was not observed, but the same emission current was obtained as compared with the nanotube film before patternizing the patternized carbon nanotube film which was formed by this example and it removed the aluminum film, it became clear that there is no damage. The perspective view of (8) of drawing 5 was shown in (9) of drawing 5.

[0054] carbon nanotubes [ in / since the pattern of the carbon nanotube obtained by this example burns as a mask and forms the aluminum film / a pattern edge ] -- twining -- there is nothing and a good configuration is acquired.

[0055] In addition, although this example explained using O<sub>2</sub> plasma ashing, etching by other dry etching approaches, for example, sputter etching, chemical etching, reactant etching, reactant sputter etching, ion beam etching, and reactant ion beam etching is possible.

[0056] Vapor etching or etching of radical content is chemical etching or reactant etching, and can remove the nano particle which is mainly concerned with a carbon nanotube or carbon using reactant gas, such as carbon, and oxygen which can carry out reaction removal, hydrogen. Although carbon association of the amorphous carbon which is wearing a carbon nanotube or carbon nano particle, and a catalyst surface of metal consists of six membered-rings or a five-membered ring, as compared with a carbon nanotube, association of carbon nano particle and \*\*-ed [ catalyst surface-of-metal ] amorphous carbon is imperfect, and there are many five-membered rings and they tend to react to reactant gas.

[0057] Therefore, when carrying out pattern NINGU of the carbon nanotube containing the amorphous carbon which is wearing carbon nano particle and a catalyst surface of metal, etching containing vapor etching or a radical is more effective. Furthermore, by etching containing vapor etching or a radical, not only the front face of the nanotube which carries out patterning but reactant gas turns also to the side attachment wall and rear face of the nanotube near the front face, and nano particle, and is crowded, and it reacts with carbon alternatively, and can remove except a catalyst metal from it being isotropic etching quickly. By adding the process which removes only the catalyst metal mentioned later, patterning of the carbon nanotube containing nano particle can be carried out. Since a resultant serves as gas, such as CO and CO<sub>2</sub>, in the case of oxygen, it does not have the reattachment to a substrate, and it does not have the problem of surface contamination. The combustion required especially with oxygen is simple, and desirable.

[0058] Next, the case where the spatter effectiveness of ionicity is used is examined. Although a spatter and vacuum evaporationo are used for a carbon nanotube to leave when carrying out patterning and aluminum is covered with an example 2, the front face of a carbon nanotube has large irregularity, and may especially fully be unable to cover aluminum inside concave. When reactant gas is used, there is a surroundings lump of gas, and when etching time is a long time, a carbon nanotube is etched from the part which the protective coat has not fully covered. On the other hand, the rectilinear-propagation nature of an ion kind is strong, and in order that an ion kind may advance from a top face, it is hard to give a damage, when it is with the sputter etching of ionicity to the carbon nanotube located in the lower part of the thick covering film. Since it is furthermore etching of an anisotropy, it can etch into a mask pattern faithfully and perpendicularly. Therefore, it is desirable to detailed patterning formation desirable although the carbon nanotube film which does not have content of catalyst \*\*\*\* especially among nano particle is removed and.

[0059] There is no mask, although etching is possible, it is necessary to modulate a beam and the process time amount per area is required of ion beam etching and reactant ion beam etching. It is

suitable for the display smaller than a large area display.

[0060] In addition, although this example showed the example which used the aluminum film as a mask at the time of O<sub>2</sub> plasma ashing, in case it removes, the metal which does not give a damage to a carbon nanotube, for example, titanium, gold, molybdenum, a tungsten, silver, etc. may be used. By titanium, an aqua regia can remove with a nitric acid and gold, and the mixed liquor of a hydrofluoric acid and a nitric acid can remove promptly in molybdenum at heat concentrated sulfuric acid or an aqua regia, and a tungsten. However, with a nitric acid, a sulfuric acid, and hydrogen fluoride, although there is a carbon nanotube then gradually, since it deteriorates, it is necessary to process by prolonged processing, within the conditions which do not receive degradation of the emission in the case of being a damage, especially FED especially temperature, concentration, and predetermined time amount. At a room temperature, it can process without a damage by processing of less than 1 hour with 65% of nitric acids, 90% of sulfuric acids, 45% of hydrogen fluoride, and those mixture. Coverage is high, compared with other metals, it is cheap, and aluminum is [ the covering condition of a carbon nanotube, especially the crystal grain of aluminum are dense, and / degradation of a carbon nanotube is not seen to the phosphoric acid which is moreover an etching reagent, but ] more desirable than other metals.

[0061] On the other hand, its sputtering yield by ion is small, and the metal with large atomic weight is suitable as mask material, when it is the dry etching with the main spatter effectiveness. Especially gold, a tungsten, and molybdenum are desirable to detailed patterning formation desirable although the carbon nanotube which resistance over a spatter cannot receive a \*\*\* and the damage directly under a mask from aluminum and titanium easily more than twice, therefore does not have content of catalyst \*\*\* especially among nano particle is removed and.

[0062] Moreover, it is possible to use it, if it is the matter which does not give a damage to a carbon nanotube, for example, a silicon dioxide, an aluminum oxide, etc. in case do not receive the damage in O<sub>2</sub> plasma ashing and it is removed also except a metal.

[0063] In the case of a metal, conductivity can use it as increase and a cathode electrode, does not need to form a cathode electrode separately, and is dominance. When giving a gate metal directly, or giving an insulator layer and a gate metal especially in the case of an insulator layer except a metal and forming triode structure, it can be used as an insulating layer between a gate metal and a cathode. By the case, additional insulator layer formation can be omitted and simplification of a process can be attained.

[0064] Moreover, although the replica method was mentioned as the carbon nanotube film formation approach of (2) of drawing 5 in this example, even if it uses approaches, such as screen-stencil, formation of the carbon nanotube film can be performed easily. However, although the consistency of a nanotube cannot be high and a nanotube cannot become entangled, and a pattern edge can be turned over by other patterning approaches, or it cannot overflow and a beautiful pattern cannot be formed in a replica method, a pattern flat [ a front face ] and good moreover can be formed by this invention, and detailed pattern several 10 micrometers or less can be formed.

[0065] On the other hand, as compared with the replica method, screen printing and a spray method can form a thin film easily all over the large area display beyond 30 inches or it, moreover, are a simple approach and are suitable for the large-sized display for home use in the example 1. In the example 2, a detailed pattern can be formed and it is suitable for manufacture of high definition flat-surface mold television etc.

[0066] Moreover, in this example, as shown in (6) of drawing 5, the process which exfoliates the resist on the aluminum film is included. However, even if it skips the process of resist exfoliation, a resist is also removed by coincidence at the process of O<sub>2</sub> plasma ashing performed continuously. Therefore, even if it skips the process of resist exfoliation, the pattern formation of a carbon nanotube is possible similarly.

[0067] The example 3 of [example 3] this invention is explained using drawing 6. (1) of drawing 6 shows the sectional view after using approaches, such as vacuum evaporationo, a spatter, and CVD, and forming a metal membrane 44 the whole surface on a glass substrate 42.

[0068] Then, as shown in (2) of drawing 6, a single Wall nanotube is mixed for example, with an organic binder, and it forms as carbon nanotube film 46.

[0069] Then, as shown in (3) of drawing 6, the aluminum film 48 used as a mask is formed on the above-mentioned carbon nanotube film 46, and a resist 50 is continuously applied on the aluminum film.

[0070] Then, as shown in (4) of drawing 6, exposure and development are performed for the above-mentioned resist 50 in the shape of a stripe. Then, the aluminum film 48 is etched into a mask for a resist.

[0071] Then, a resist is exfoliated as shown in (5) of drawing 6.

[0072] Then, patterning of the carbon nanotube film is carried out by burning the carbon nanotube film 46 exposed to the front face of the substrate of (5) of drawing 6 using O<sub>2</sub> plasma ashing device, and removing. For example, since many impurities, such as a catalyst metal, are included in the case of the single Wall nanotube, as shown in (6) of drawing 6, the impurities 52, such as a catalyst metal, remain into the part by which a mask is not carried out by the aluminum film. Between patterns, impurities, such as a catalyst metal which remained, cause a short circuit electrically, and, in the case of FED, are malfunctioning.

[0073] However, if the etching reagent of a substrate metal is made continuously immersed in this condition, the carbon nanotube film by which patterning was carried out will serve as a mask, and a substrate metal will be etched. Lift off of the impurities, such as a catalyst metal, is carried out, and they are removed by coincidence.

[0074] Even if it uses and \*\*\* [ pressurize and ] quality of a blanket-like object which fully contained the etching reagent also in the case of the example 1, nano particle and few carbon nanotubes may remain, but if a substrate metal is made continuously immersed in an etching reagent, the carbon nanotube film by which patterning was carried out will serve as a mask, and a substrate metal will be etched. Lift off of the nano particle is carried out, and it is removed by coincidence.

[0075] Finally the aluminum film for masks is etched, and as shown in (7) of drawing 6, the pattern of cathode wiring and the carbon nanotube film is formed in coincidence. The perspective view of (7) of drawing 6 was shown in (8) of drawing 6.

[0076] carbon nanotubes [ in / since the pattern of the carbon nanotube obtained by this example burns as a mask and forms the aluminum film / a pattern edge ] -- twining -- there is nothing and a good configuration is acquired.

[0077] In addition, although this example showed the example which formed what mixed the organic binder with the single Wall nanotube as carbon nanotube film, also when what mixed the multi-wall nanotube and the refined single Wall nanotube with organic BAINDA is formed as carbon nanotube film, it can apply. In that case, by impurities, such as a catalyst metal shown in (6) of drawing 6, not being exposed, etching a substrate metal by using as a mask the carbon nanotube by which patterning was carried out, and etching the aluminum film for masks, as shown in (7) of drawing 6, cathode wiring and the carbon nanotube film can form in coincidence, simplification of a process can be attained as compared with the case where the carbon nanotube film containing nano particle is used, and it is advantageous.

[0078] [Example 4] An example 4 is explained below. In the example 3, when the carbon nanotube containing carbon nano particle is performed by O<sub>2</sub> plasma treatment, as shown in (6) of drawing 6, as for the part by which a mask is not carried out, the impurities 52, such as a catalyst metal, remain. It is possible to replace a type of gas with further after this, and to carry out dry etching of the catalyst metal. Although catalyst metals are iron, nickel, cobalt, an yttrium, a lanthanum, etc., the spatter of them can be carried out by ionicity gas, such as milling.

[0079] Furthermore, reactivity can be raised using reactant gas, especially the gas of a halogen system, for example, chlorine, a hydrochloric acid, 3 chlorination boron, 6 sulfur fluorides, hydrogenation bromine, etc., and a catalyst metal can be removed. Furthermore, etching of ionicity is more effective with reactant types of gas, such as a radical. While raising reactivity and promoting a reaction, a spatter can be carried out by ionicity gas, and a resultant can be removed from a front face.

[0080] In addition, as the example 3 described, when the aluminum film is used as mask material, modification of mask material with catalyst metals, such as a resist, and selectivity or the addition of

patterning may be required. However, it replaces with the aluminum film, when it adjusted and carries out in the thickness borne enough by the time amount in which a residual catalyst metal carries out a spatter using a metal with a large atomic weight with the resistance over a spatter, for example, gold, molybdenum, a tungsten, etc., there is no modification of a mask etc. and there is no addition of a process, and as compared with aluminum, it is desirable.

[0081] If the time amount which a carbon nanotube exposes is adjusted short and degradation is suppressed although the aluminum film is also removed when the aluminum film is used as it was, the carbon nanotube by which patterning was carried out without the process which removes the aluminum film separately will be formed.

[0082] When removing the iron which is a catalyst metal, nickel, cobalt, an yttrium, and a lanthanum using reactant gas, especially halogen system gas, by heating a substrate, removal can be accelerated and it is effective. Vapor pressure can be made high by heating the halogenated compound of the above-mentioned catalyst metal, although vapor pressure is low in ordinary temperature, and removal is accelerated.

[0083] [Effect of the Invention] As mentioned above, while being able to perform easily detailed pattern formation of the carbon nanotube film which twined and existed according to the pattern formation approach of the carbon nanotube concerning this invention, for example with a replica method, the configuration of a pattern edge is well good again, and surface smoothness can form the carbon nanotube pattern whose dependability in the insulation between components improved.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] It is drawing showing the process of an example 1.  
[Drawing 2] It is drawing showing the process of an example 1.  
[Drawing 3] It is drawing showing the process of an example 1.  
[Drawing 4] It is drawing showing the process of an example 1.  
[Drawing 5] It is drawing showing the process of an example 2.  
[Drawing 6] It is drawing showing the process of an example 3.

**[Description of Notations]**

2 Substrate  
4 Conductor Wiring  
6 Single Wall Nanotube Film  
8 Mask  
12 Quality of Blanket-like Object  
22 Glass Substrate  
24 Cathode Wiring  
26 Carbon Nanotube Film  
28 Aluminum Film  
30 Resist  
42 Glass Substrate  
44 Metal Membrane  
46 Carbon Nanotube Film  
48 Aluminum Film  
50 Resist  
52 Impurity

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

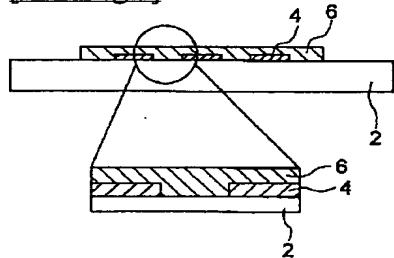
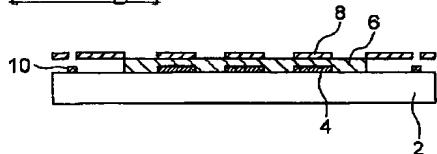
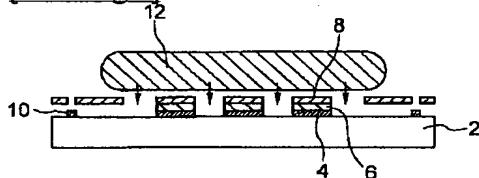
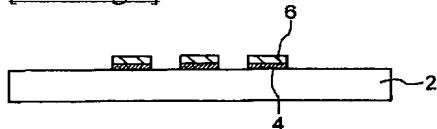
JPO and INPIT are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

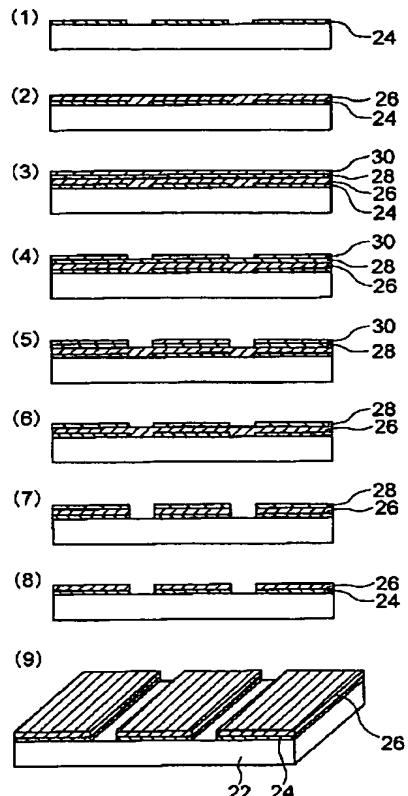
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

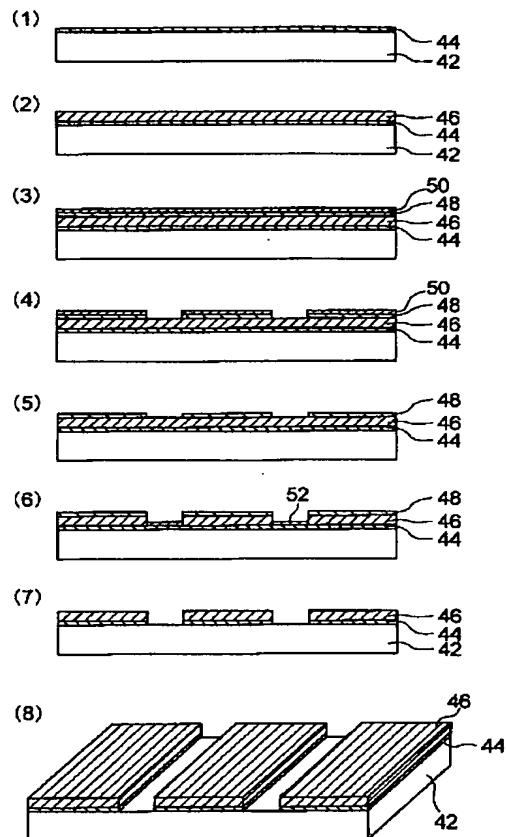
**DRAWINGS**

---

**[Drawing 1]****[Drawing 2]****[Drawing 3]****[Drawing 4]****[Drawing 5]**



[Drawing 6]



P

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-234000

(P2002-234000A)

(43) 公開日 平成14年8月20日 (2002.8.20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
B 8 2 B 3/00  
H 0 1 J 9/02  
// C 0 1 B 31/02  
識別記号  
1 0 1

F I  
B 8 2 B 3/00  
H 0 1 J 9/02  
C 0 1 B 31/02  
テマコト(参考)  
4 G 0 4 6  
B  
1 0 1 Z

審査請求 有 請求項の数14 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-337441(P2001-337441)  
(22) 出願日 平成13年11月2日 (2001.11.2)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-367341(P2000-367341)  
(32) 優先日 平成12年12月1日 (2000.12.1)  
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000004237  
日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目7番1号  
(72) 発明者 富張 美徳  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内  
(72) 発明者 岡田 裕子  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内  
(74) 代理人 100096231  
弁理士 稲垣 清

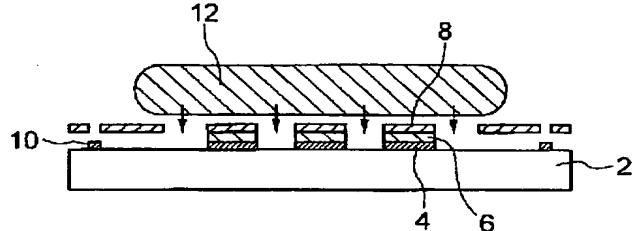
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブのパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 カーボンナノチューブ膜の微細なパターン形成を容易に行うことができるとともに、平坦性が良くまたパターン端部の形状が良好で、素子間の絶縁における信頼性が向上したカーボンナノチューブパターンを形成することができる方法を提供する。

【解決手段】 転写法によるカーボンナノチューブ6をウエットエッチングしてパターンを形成するに当たり、ウエットエッチングに用いる溶液として転写法に用いたバインダーを溶解する溶液を用いるとともに、ウェットエッチングの際には絡まりあったカーボンナノチューブを布状物質12によって擦り落とす。また、カーボンナノチューブをドライエッティング法を用いてパターンを形成するに当たり、マスクとして金属膜またはドライエッティング時にダメージを受けない物質であり、除去時にカーボンナノチューブにダメージを与えない物質の膜を用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、もしくは表面の少なくとも一部に薄膜が施された基板上に固着した、バインダーを含む絡まりあったカーボンナノチューブを、所定のパターンに形成したマスクを介して除去することによりカーボンナノチューブのパターンを形成する方法であって、カーボンナノチューブの除去に前記バインダーを溶解する溶液を用いるとともに、前記絡まりあったカーボンナノチューブを擦り落とすことを特徴とするカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【請求項2】 除去に用いる溶液を布状物質に含ませ、前記布状物質でカーボンナノチューブを滑擦することにより、カーボンナノチューブの除去を行うとともに、カーボンナノチューブを布状物質によって擦り落とす請求項1に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【請求項3】 マスクが金属、ガラスまたはセラミックスからなる請求項1または2に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【請求項4】 カーボンナノチューブはナノパーティクルを含んだナノチューブである請求項1～3のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【請求項5】 基板上に、もしくは表面の少なくとも一部に薄膜が施された基板上に固着したカーボンナノチューブの一部を第1のドライエッティング方法にて除去することによりカーボンナノチューブのパターンを形成する方法であって、カーボンナノチューブのパターン形成におけるマスクとして金属膜または前記第1のドライエッティング時にダメージを受けない物質であり、前記マスク除去時にカーボンナノチューブにダメージを与えない物質の膜を用いることを特徴とするカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【請求項6】 前記第1のドライエッティング方法は、酸素雰囲気中で燃焼させる方法であることを特徴とするカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【請求項7】 金属膜がアルミニウム膜、チタン膜、金膜、モリブデン膜、タンクステン膜または銀膜である請求項5または6に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【請求項8】 前記第1のドライエッティング時にダメージを受けない物質であり、除去時にカーボンナノチューブにダメージを与えない物質の膜が二酸化珪素膜または酸化アルミニウム膜である請求項5または6に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【請求項9】 カーボンナノチューブはシングルウォールナノチューブまたはマルチウォールナノチューブである請求項5～8のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【請求項10】 シングルウォールナノチューブまたは

マルチウォールナノチューブはナノパーティクルを除去した精製ナノチューブである請求項9に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【請求項11】 カーボンナノチューブはナノパーティクルを含んだナノチューブであり、カーボンナノチューブのパターン間に残留したナノパーティクルを該薄膜のすくなくとも一部をリフトオフすることにより除去する請求項1～9に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【請求項12】 カーボンナノチューブはナノパーティクルを含んだナノチューブであり、カーボンナノチューブのパターン間に残留したナノパーティクルを前記第1のドライエッティングとは異なる第2のドライエッティング方法で除去する請求項5～9に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【請求項13】 前記第2のドライエッティング方法がスパッタエッティング、化学エッティング、反応性エッティング、反応性スパッタエッティング、イオンビームエッティング、反応性イオンビームエッティングのいずれか一つで、前記ナノパーティクルのすくなくとも一部を構成する触媒金属を除去する請求項12に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【請求項14】 カーボンナノチューブ膜はスクリーン印刷法、スプレイ法または転写法により形成された請求項1～13のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブを含むカーボン微細構造材料のパターン形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブは、化学的、機械的に強靭であることが知られており、電子源の材料としても注目されている。カーボンナノチューブは、厚さ数原子層のグラファイト状炭素原子面をチューブ状に丸めた円筒が1個または複数個入れ子状になったものであり、外径がnmオーダーで長さがμmオーダーの極めて微小な管状物質である。円筒が1個のものがシングルウォールナノチューブ、円筒が複数個入れ子状になったものがマルチウォールナノチューブと呼ばれている。

【0003】カーボンナノチューブの生成方法としては、アーク放電法、CVD法、レーザーアブレーション法などが知られている。生成されたカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブ以外の炭素の微粒子などの不純物と混じった煤状のものである。特にアーク放電法により形成されたシングルウォールナノチューブおよびマルチウォールナノチューブでは、生成の過程で触媒金属、たとえば鉄、ニッケル、コバルト、イットリウム、ランタン等を必要とするために、金属微粒子も含まれた

・ 煤状のものである。ここでは、炭素の微粒子などの不純物や生成の過程で生じる触媒金属等の金属微粒子をナノパーティクルとよぶ。

【0004】アーク放電法によるカーボンナノチューブの精製過程は、放電時にまず触媒金属微粒子表面にアモルファスカーボンが被覆され、被覆されたアモルファスカーボンよりナノチューブが複数本成長し、他のナノチューブと互いに絡み合っている。形成後の触媒金属では表面がアモルファスカーボン薄膜で被われている。また、炭素微粒子も放電中に形成され、ナノチューブに付着するものがあり、場合によっては複数本が炭素微粒子を介して結合している。このように微粒子によってカーボンナノチューブが絡み合っている。

【0005】上記アーク放電法により生成したカーボンナノチューブからこれらナノパーティクルを比較的容易に除去することができる。炭素微粒子は酸素雰囲気中短時間で、たとえば大気中450℃程度において15分でナノチューブの劣化を生じさせずにはほぼ除去できる。これは、不完全な炭素原子間の結合を多く持つ炭素微粒子が酸素と反応しやすく、選択的に炭素微粒子が酸化除去されるものである。

【0006】さらにこの工程により、触媒金属表面を被うアモルファスカーボンが除去され、触媒金属が表面に露出する。この触媒金属、たとえばコバルト、イットリウム、鉄、ニッケル、ランタンは上記熱処理後、たとえば35%程度の塩酸で2時間以上処理することにより除去できる。熱処理により表面を被ったアモルファス状の炭素薄膜が除去されたため酸処理でエッチングできる。このようにナノパーティクルを除去したカーボンナノチューブを精製されたカーボンナノチューブと呼ぶ。

【0007】カーボンナノチューブを電子源として使用するためには、上記煤状のカーボンナノチューブをカーボンナノチューブ膜として基板上に形成する必要がある。特に、フィールドエミッショニングディスプレイ(FED)の電子源として使用するためには、カーボンナノチューブ膜の微細なパターン形成が必要である。

【0008】カーボンナノチューブを用いたFEDではカーボンナノチューブ膜を用いたカソード上部に電子を引出すゲート電極が位置し、さらに上部には赤、緑、青の蛍光体が付与されたアノードが配置される。このようにカソード、ゲートおよびアノードよりなる構造を三極管構造という。ゲートに電圧を印加してカソードであるカーボンナノチューブより電子を引出し、アノードに照射して蛍光体を発色させるが、カソード上に絶縁膜を形成し、カソード孔をさらに形成し、絶縁膜上の孔の周辺にゲート電極を形成することにより、ゲートに電子が注入しない構造を形成することができる。FEDではさらに前記三極管構造を複数形成して、基本的に独自に動作させて画像を表現するが、そのためにはカーボンナノチューブ膜の微細なパターン形成が必要で、電気的に独立し

て動作させる必要がある。なお、アノード電極はFEDの対面ガラスに別途形成するため、以下三極管構造とは主にカーボンナノチューブより構成されるカソード、絶縁膜およびゲート電極より構成される構造をさす。

【0009】カーボンナノチューブを膜として所定のパターンに形成する方法として、特開2000-203821号には、基板上に所定のパターンに粘着テープを用いてパターニングしたものを、カーボンナノチューブを分散させた溶液中に入れ、溶液を自然蒸発させることにより基板上にカーボンナノチューブを堆積させた後、粘着テープを剥離することにより所定パターンのカーボンナノチューブフィルムを得る方法が開示されている。より具体的には、所定のパターンに粘着テープが被着された銅板を、カーボンナノチューブを分散させた溶液とともにビーカーに入れ、溶液を蒸発させることによってカーボンナノチューブを銅板上に積層させ、最後に粘着テープを剥離することにより、パターンを形成している。

【0010】特開平6-252056号には、カーボンナノチューブをレジスト中に分散させて基板に塗布し、所定のパターンに感光、現像した後、固定材料をカーボンナノチューブ上に付着させることで、基板にカーボンナノチューブを固定し、さらにレジストをリフトオフすることで、カーボンナノチューブと固定材料だけを残す方法が開示されている。

【0011】SID'99 Digest, p1137(1999)およびSID'00 Digest, p329(2000)には、カソード金属配線上にカーボンナノチューブをスクリーン印刷で形成する方法が報告されている。

【0012】Feng-Yu Chuang, SID00 Digest, p329(2000)には、FEDの電子源として、カーボンナノチューブとバインダーを含んだスラリーをスクリーン印刷により形成する方法について記載されている。

### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開2000-203821号に示された方法によると、カーボンナノチューブは直径が数nm～数十nmで長さが數μmの非常にアスペクト比の高い管状物質であるために複雑に絡まり合っており、粘着テープを貼り付けた基板上に自然蒸発により堆積させたカーボンナノチューブは、テープを剥離する際に端が絡まつたり、めくれたり、はみ出したりしてきれいなパターンを形成することができないという問題があった。すなわち、カーボンナノチューブは數μmの長さがあるために、自然蒸発させる際に、基板上のカーボンナノチューブと粘着テープ上のカーボンナノチューブが絡み合って堆積されることになり、粘着テープを剥離することにより、基板上のカーボンナノチューブも同時に剥離されるか、粘着テープを剥離した部分にカーボンナノチューブが残るものであった。また、自然蒸発により形成されたカーボンナノチューブ膜は溶媒が均一に蒸発しないことから、平坦なカ-

・ポンナノチューブ膜を得ることは困難であった。

【0014】特開平6-252056号の方法によると、カーボンナノチューブをレジストに分散させてパターニングをするので、感光しなくなることを防止するためにカーボンナノチューブの含有量をあまり高くはできず、そのため得られた膜中のカーボンナノチューブの密度が低下してしまうという問題があった。

【0015】SID'99 Digest, p1137(1999)およびSID'00 Digest, p329(2000)に報告されたスクリーン印刷を用いてパターンを形成する方法では、スクリーン印刷を行うにはインク化するために溶剤やバインダーと混合する必要があり、そのためこの方法では、前記特開平6-252056号と同様に得られた膜中のカーボンナノチューブの密度が低下してしまうものであった。また、インク中の溶剤を揮発させる際に均一に揮発させることは難しく、溶剤の抜けた部分に空洞が生じることなどにより、カーボンナノチューブ膜に微小な凹凸が生じるという問題があった。

【0016】Feng-Yu Chuang, SID00 Digest, p329(2000)に記載されたスクリーン印刷方法では、数100μm程度のパターンの形成は可能であるが、数10μm以下の微細なパターンの形成は困難であった。

【0017】本発明は、前述した事情に鑑みてなされたもので、カーボンナノチューブ膜の微細なパターン形成を容易に行うことができるとともに、平坦性が良くまたパターン端部の形状が良好で、素子間の絶縁における信頼性が向上したカーボンナノチューブパターンを形成することができる方法を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記目的を達成するために、下記(1)～(14)に示すカーボンナノチューブのパターン形成方法を提供する。

【0019】(1) 基板上に、もしくは表面の少なくとも一部に薄膜が施された基板上に固着した、バインダーを含む絡まりあったカーボンナノチューブを、所定のパターンに形成したマスクを介して除去することによりカーボンナノチューブのパターンを形成する方法であって、カーボンナノチューブの除去に前記バインダーを溶解する溶液を用いるととともに、前記絡まりあったカーボンナノチューブを擦り落とすことを特徴とするカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【0020】(2) 除去に用いる溶液を布状物質に含ませ、前記布状物質でカーボンナノチューブを滑擦することにより、カーボンナノチューブの除去を行うとともに、カーボンナノチューブを布状物質によって擦り落とす(1)のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【0021】(3) マスクが金属、ガラスまたはセラミックスからなる(1)または(2)のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【0022】(4) カーボンナノチューブはナノパーティ

ィクルを含んだナノチューブである(1)～(3)のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【0023】(5) 基板上に、もしくは表面の少なくとも一部に薄膜が施された基板上に固着したカーボンナノチューブの一部を第1のドライエッティング方法にて除去することによりカーボンナノチューブのパターンを形成する方法であって、カーボンナノチューブのパターン形成におけるマスクとして金属膜または前記第1のドライエッティング時にダメージを受けない物質であり、前記マスク除去時にカーボンナノチューブにダメージを与えない物質の膜を用いることを特徴とするカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【0024】(6) 前記第1のドライエッティング方法は、酸素雰囲気中で燃焼させる方法であることを特徴とするカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【0025】(7) 金属膜がアルミニウム膜、チタン膜、金膜、モリブデン膜、タンクステン膜または銀膜である(5)または(6)のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【0026】(8) 前記第1のドライエッティング時にダメージを受けない物質であり、除去時にカーボンナノチューブにダメージを与えない物質の膜が二酸化珪素膜または酸化アルミニウム膜である(5)または(6)のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【0027】(9) カーボンナノチューブはシングルウォールナノチューブまたはマルチウォールナノチューブである(5)～(8)のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【0028】(10) シングルウォールナノチューブまたはマルチウォールナノチューブはナノパーティクルを除去した精製ナノチューブである(9)のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【0029】(11) カーボンナノチューブはナノパーティクルを含んだナノチューブであり、カーボンナノチューブのパターン間に残留したナノパーティクルを該薄膜のすくなくとも一部をリフトオフすることにより除去する(1)～(9)のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【0030】(12) カーボンナノチューブはナノパーティクルを含んだナノチューブであり、カーボンナノチューブのパターン間に残留したナノパーティクルを前記第1のドライエッティングとは異なる第2のドライエッティング方法で除去する(5)～(9)のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【0031】(13) 前記第2のドライエッティング方法がスパッタエッティング、化学エッティング、反応性エッティング、反応性スパッタエッティング、イオンビームエッティング、反応性イオンビームエッティングのいずれか一つで、前記ナノパーティクルのすくなくとも一部を構成する触媒金属を除去する(12)のカーボンナノチューブ

## のパターン形成方法。

【0032】(14) カーボンナノチューブ膜はスクリーン印刷法、スプレイ法または転写法により形成された(1)～(13)のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

## 【0033】

【発明の実施の形態】[実施例1]本発明の実施例1を図1～図4を用いて説明する。図1は、基板2に形成された導電体配線4上にたとえば転写法によりシングルウォールナノチューブ膜6が形成された状態を示す。

【0034】転写法は、はじめに超音波等を印加してカーボンナノチューブを溶媒中に分散する。これによりナノチューブは微粒子化され、また、分断される。つぎにろ紙上に流し込み、吸引ろ過してカーボンナノチューブ薄膜を形成する。バインダーとしてニトロセルロースもしくはエチルセルロース等を基板に塗布して、ろ紙上のカーボンナノチューブ膜を上下反転して基板に転写する。つぎにろ紙を除去して薄膜を形成する。カーボンナノチューブ膜表面はろ紙表面に接した面であるためにろ紙表面と同等の平坦性となる。

【0035】このカーボンナノチューブ膜は、直径が数nm～数十nmで長さが数μmの非常にアスペクト比の高い管状のカーボンナノチューブ同士やナノパーティクルが複雑に絡まりあっている。

【0036】本例では、図2に示すように、金属、ガラス、セラミックス等で作られたマスク8を、下地の導電体配線4と合わせるように配置する。ここで、マスクの配置にカーボンナノチューブ領域外の部分に形成した目合わせマーク10を使用することで、容易に導電体配線とマスクの位置合わせが行える。

【0037】続いて図3に示すように、カーボンナノチューブ膜6の形成に使用したバインダー成分を溶解するエッティング液、たとえばメチルエチルケトンを含ませたガラス纖維等の布状物質12を使用して、滑擦して絡まりあったカーボンナノチューブおよびナノパーティクルを除去し、カーボンナノチューブ膜のバターニングを行う。転写法により得られたカーボンナノチューブ膜は非常に緻密であるために、マスクで覆われている部分は、エッティング液を含んだ布状物質を用いて滑擦しても、溶解することなく、導電体配線上に固着されたまま残る。図4にカーボンナノチューブ膜をバターニングした後の形状を示した。

【0038】カーボンナノチューブ膜形成方法として転写法を挙げたが、スクリーン印刷やスプレイ法などの方法を用いて形成したカーボンナノチューブ膜に対するパターンの形成でも同様に適用できる。

【0039】転写法でニトロセルロース等のセルロース系固着材を用いた場合、溶剤、たとえばメチルエチルケトンは揮発性が高く、膜からの除去が容易で、成膜時吸引されることにより、残留揮発物質が除去される。カーボンナノチューブ膜に電界を印加して電子放出させた場合、残留揮発物質が除去されているため、残留ガスのイオン化が抑制される。そのため、放電による異常放電とそれによる素子破壊が抑制され、ディスプレイの寿命を延命できる。

【0040】また、転写法では他の成膜方法と比較してカーボンナノチューブ膜の密度が高くなり、また吸引時に平坦なろ紙に接した面が上面になるため、表面が平坦になる。この上に絶縁膜およびゲート成膜を施した場合、他の方法と比較して、安定した三極管構造を形成しやすい。一方、印刷法ではスクリーンにパターンを形成することにより印刷する時点でパターンを形成することができる。しかし、ペーストを混合する必要があり、しかも転写法と比較してカーボンナノチューブの密度が低く、また表面が荒くなる。この上に絶縁膜およびゲート成膜を施した場合、安定した三極管構造を形成しにくい。以上のことより、転写法により形成したカーボンナノチューブ膜に本発明を用いた場合、良好な素子分離が可能で、安定した三極管構造を形成できる。

【0041】また、溶剤を含ませたガラス纖維等の布状物質12を使用してカーボンナノチューブおよびナノパーティクルを除去したが、他の方法、たとえば、溶剤を散布しながら、はけやぶらし等により滑擦除去することも可能である。しかし、布状物質では揮発性の高い溶剤を含有し易く、しかも、形状がパターンに従って変形でき、しかも同時に加圧することも可能なため、転写法により作製した試料のような緻密なカーボンナノチューブ膜を除去するのに好ましい。

【0042】また、滑擦する際にナノチューブ以外にマスクにも余分な力が加わるため、レジストやテープなどのような変形したり破碎しやすいマスク材ではなく、金属、ガラス、セラミックがよい。特に有機物等が分離してエミッタ部分に残留した場合、FED動作時に、ガス放出がおこり、真空度が劣化し、残留ガスのイオン化が生じ、放電による異常放電がおこる。金属、ガラス、セラミックではこのような問題が生じない。特に金属は強度を保ちながら、薄膜化が可能であり、もっとも好ましい。

【0043】精製したカーボンナノチューブ膜も本実施例を適用することができる。しかし、精製されたナノチューブでは溶媒を浸した布状物質により滑擦した場合、精製されたナノチューブが溶媒を含有すると膨潤および変形が観測される。そのため、滑擦されたナノチューブの端部が膨れ上がり、また変形しパターンが劣化する。場合によっては乾燥時にひび割れが生じる。一方、精製しないナノチューブは膨潤や変形がほとんど見られない。パーティクルがあるためにナノチューブがからみあい強固な膜となっているためである。

【0044】したがって、精製しないナノチューブは精製したナノチューブに比較してコストがかからず、パタ

・ーンニングの形状の劣化がすくなく、好ましい。

【0045】[実施例2] 本発明の実施例2を図5を用いて説明する。図5の(1)は、ガラス基板22上に金属のカソード配線24をストライプ状のパターンに形成した後の断面図を示している。カソード配線の形成方法としては、たとえば、ガラス基板の全面に蒸着やスパッタ、CVDといった方法で金属膜を形成し、レジストを塗布した後、ストライプ状のパターンに露光、現像し、金属膜のエッチングを行い、その後レジストを剥離する方法が挙げられる。

【0046】続いて図5の(2)に示すように、マルチウォールナノチューブまたはアーク放電により触媒金属を用いて形成したシングルウォールナノチューブ、または触媒金属を取り除いたシングルウォールナノチューブを有機バインダーに混ぜて図5の(1)の基板全体にカーボンナノチューブ膜26として形成する。カーボンナノチューブ膜の形成方法としては、たとえば転写法などがある。

【0047】続いて図5の(3)に示すように、図5の(2)のカーボンナノチューブ膜26上に、マスクとなるアルミニウム膜28を形成し、続いて該アルミニウム膜上にパターン形成するためにレジスト30を塗布する。

【0048】続いて図5の(4)に示すように、上記レジスト30をカソード配線パターン24と合わせてストライプ状に露光・現像を行なう。

【0049】続いて図5の(5)に示すように、上記パターンングされたレジスト30をマスクに、アルミニウム膜28をエッチングする。

【0050】続いて図5の(6)に示すように、レジストを剥離する。

【0051】続いて図5の(7)に示すように、ドライエッティング装置、たとえば、O<sub>2</sub>プラズマアッショング装置を用いて、表面に露出しているカーボンナノチューブ膜を燃焼させることによって除去する。ここで燃焼とは、試料温度を上げる場合ばかりでなく、基板温度を上げずに活性化したO<sub>2</sub>プラズマおよびラジカルで酸化させる方法、つまり、アッショングも含む。

【0052】最後に図5の(8)に示すように、カーボンナノチューブ膜26上のアルミニウム膜を磷酸、特に加熱した磷酸によりウェットエッティングにより除去することで、カーボンナノチューブ膜をカソード配線24上にパターンングできる。

【0053】本実施例で形成されたパターン化されたカーボンナノチューブ膜は、パターン化する前のナノチューブ膜と比較して、電子顕微鏡での観測でもミクロな変化は観測されず、同様のエミッション電流が得られ、アルミニウム膜を除去してもダメージがないことが明らかになった。図5の(9)には図5の(8)の斜視図を示した。

【0054】本実施例により得られたカーボンナノチューブのパターンは、アルミニウム膜をマスクとして燃焼して形成しているため、パターン端部におけるカーボンナノチューブ同士の絡まりはなく、良好な形状が得られる。

【0055】なお、本実施例ではO<sub>2</sub>プラズマアッショングを用いて説明したが、他のドライエッティング方法、たとえば、スパッタエッティング、化学エッティング、反応性エッティング、反応性スパッタエッティング、イオンビームエッティング、反応性イオンビームエッティングによるエッティングが可能である。

【0056】ガスエッティングもしくはラジカル含有のエッティングは化学エッティングもしくは反応性エッティングで、炭素と反応除去できる酸素、水素等の反応性ガスを用いて、カーボンナノチューブもしくはカーボンを主とするナノパーティクルを除去できる。カーボンナノチューブもしくはカーボンナノパーティクル、触媒金属表面を被うアモルファスカーボンのカーボン結合は6員環もしくは5員環より構成されるが、カーボンナノチューブに比較してカーボンナノパーティクル、触媒金属表面被うアモルファスカーボンの結合は不完全で5員環が多く、反応性ガスに対して反応しやすい。

【0057】従って、カーボンナノパーティクル、触媒金属表面を被うアモルファスカーボンを含むカーボンナノチューブをパターンニングする場合には、ガスエッティングもしくはラジカルを含むエッティングがより効果的である。さらに、ガスエッティングもしくはラジカルを含むエッティングでは等方性的エッティングであることより、パターンングするナノチューブの表面ばかりでなく、反応性ガスが表面近傍のナノチューブ、ナノパーティクルの側壁や裏面にも回りこみ、選択的に炭素と反応し、触媒金属以外をすばやく除去できる。後述する触媒金属のみを除去する工程を追加することにより、ナノパーティクルを含有するカーボンナノチューブをパターンングすることができる。反応生成物はたとえば酸素の場合COやCO<sub>2</sub>などのガスとなるため基板への再付着がなく、表面汚染の問題がない。特に酸素をもちいた燃焼は簡便であり、好ましい。

【0058】次に、イオン性のスパッタ効果を用いた場合を検討する。実施例2ではパターンングする時に残したいカーボンナノチューブにたとえばスパッタや蒸着を用いてアルミニウムを被覆するが、カーボンナノチューブの表面は凹凸が大きく、特に凹の内部では十分にアルミニウムを被うことができない場合がある。反応性ガスを用いた場合には、ガスの回り込みがあり、エッティング時間が長時間の場合、保護膜が十分に被覆していない部分より、カーボンナノチューブがエッティングされる。一方、イオン性のスパッタエッティングをもちいた場合、イオン種の直進性が強く、上面よりイオン種が進入するため、厚い被覆膜の下部に位置するカーボンナノチューブ

に対してダメージを与えていく。さらに異方性のエッチングであるため、マスクパターンに忠実にしかも垂直にエッティングできる。したがって、ナノパーティクルのうち特に触媒金属の含有がないカーボンナノチューブ膜を除去するのに好ましく、また微細なパターニング形成に好ましい。

【0059】イオンビームエッティング、反応性イオンビームエッティングではマスクがなく、エッティングすることが可能であるが、ビームを変調する必要があり、面積当たりのプロセス時間が必要である。大面積ディスプレイよりは小型のディスプレイに適している。

【0060】なお、本実施例ではO<sub>2</sub>プラズマアッティング時のマスクとしてアルミニウム膜を使用した例を示したが、除去する際にカーボンナノチューブにダメージを与えない金属、たとえばチタン、金、モリブデン、タンクステン、銀などを使用してもよい。チタンでは硝酸、金では王水、モリブデンでは熱濃硫酸もしくは王水、タンクステンではフッ化水素酸と硝酸の混合液により速やかに除去できる。しかし、長時間の処理では硝酸、硫酸、フッ化水素ではカーボンナノチューブが徐々にではあるが劣化するため、ダメージ、特にFEDの場合のエミッションの劣化を受けない条件、特に温度、濃度と所定の時間内で処理する必要がある。室温では硝酸6.5%、硫酸9.0%、フッ化水素4.5%およびこれらの混合物で1時間以内の処理でダメージなく処理することができる。アルミニウムは他の金属に較べ安価であり、また、カーボンナノチューブの被覆状態、特にアルミニウムの結晶粒が密で被覆率が高く、しかもエッティング液である磷酸に対してカーボンナノチューブの劣化が見られず、他の金属よりも好ましい。

【0061】一方、原子量の大きい金属はイオンによるスパッタ率が小さく、スパッタ効果が主なドライエッティングの場合にマスク材として相応しい。特に金、タンクステン、モリブデンはアルミニウム、チタンよりスパッタに対する耐性が2倍以上あり、マスク直下でのダメージを受けにくく、したがって、ナノパーティクルのうち特に触媒金属の含有がないカーボンナノチューブを除去するのに好ましく、また微細なパターニング形成に好ましい。

【0062】また金属以外でも、O<sub>2</sub>プラズマアッティングでのダメージを受けず、除去する際にカーボンナノチューブにダメージを与えない物質、たとえば二酸化珪素、酸化アルミニウムなどであれば、使用することができる。

【0063】金属の場合、導電性が増し、カソード電極として使用することができ、別途カソード電極を形成する必要がなく優位である。金属以外、特に絶縁膜の場合、直接にゲート金属を施して、もしくは絶縁膜とゲート金属を施して三極管構造を形成する場合、ゲート金属とカソード間の絶縁層として使用することができる。場

合によっては追加の絶縁膜形成を省略することができ、プロセスの簡素化を図ることができる。

【0064】また、本実施例では図5の(2)のカーボンナノチューブ膜形成方法として転写法を挙げたが、スクリーン印刷などの方法を用いてもカーボンナノチューブ膜の形成は容易にできる。しかし、転写法ではナノチューブの密度が高く、ナノチューブが絡み合い、他のパターンニング方法ではパターン端がめくれたり、はみ出したりしてきれいなパターンを形成することができないが、本発明により表面が平坦でしかも良好なパターンを形成することができ、数10μm以下の微細なパターンを形成することができる。

【0065】一方、転写法と比較して、スクリーン印刷法、スプレイ法は、30インチもしくはそれ以上の大面積ディスプレイ全面に容易に薄膜を形成することができ、しかも、実施例1では簡単な方法であり、家庭用の大型ディスプレイに適している。実施例2では微細なパターンが形成でき、高品位平面型テレビ等の製造に適している。

【0066】また、本実施例では、図5の(6)に示すように、アルミニウム膜上のレジストを剥離する工程が含まれている。しかし、レジスト剥離の工程を省略しても、続いて行うO<sub>2</sub>プラズマアッティングの工程で、レジストも同時に除去される。したがって、レジスト剥離の工程を省略しても、同じようにカーボンナノチューブのパターン形成が可能である。

【0067】[実施例3] 本発明の実施例3を図6を用いて説明する。図6の(1)は、ガラス基板42上の全面に、蒸着、スパッタ、CVD等の方法を用いて金属膜44を形成した後の断面図を示している。

【0068】続いて図6の(2)に示すように、シングルウォールナノチューブをたとえば有機バインダーに混ぜて、カーボンナノチューブ膜46として形成する。

【0069】続いて図6の(3)に示すように、上記カーボンナノチューブ膜46上に、マスクとなるアルミニウム膜48を形成し、続いてアルミニウム膜上にレジスト50を塗布する。

【0070】続いて図6の(4)に示すように、上記レジスト50をストライプ状に露光・現像を行う。続いてレジストをマスクにアルミニウム膜48をエッティングする。

【0071】続いて図6の(5)に示すように、レジストを剥離する。

【0072】続いて、O<sub>2</sub>プラズマアッティング装置を用いて、図6の(5)の基板の表面に露出しているカーボンナノチューブ膜46を燃焼させて除去することにより、カーボンナノチューブ膜をパターニングする。たとえばシングルウォールナノチューブの場合、触媒金属等の不純物を多く含んでいるために、図6の(6)に示すように、アルミニウム膜でマスクされていない部分に

いは、触媒金属等の不純物が残留する。残留した触媒金属等の不純物は、パターン間で電気的に短絡を引き起こし、FEDの場合誤動作となる。

【0073】しかし、この状態で続けて下地金属のエッチング液に浸漬させると、パターニングされたカーボンナノチューブ膜がマスクとなり、下地金属がエッチングされる。同時に、触媒金属等の不純物は、リフトオフされ除去される。

【0074】実施例1の場合にも、十分にエッチング液を含んだ布状物質を用いて加圧、滑擦しても、ナノパーティクルやわずかなカーボンナノチューブが残留する場合があるが、続けて下地金属をエッチング液に浸漬させると、パターニングされたカーボンナノチューブ膜がマスクとなり、下地金属がエッチングされる。同時に、ナノパーティクルは、リフトオフされ除去される。

【0075】最後にマスク用アルミニウム膜をエッチングし、図6の(7)に示したように、カソード配線とカーボンナノチューブ膜のパターンが同時に形成される。図6の(8)には図6の(7)の斜視図を示した。

【0076】本実施例により得られたカーボンナノチューブのパターンは、アルミニウム膜をマスクとして燃焼して形成しているため、パターン端部におけるカーボンナノチューブ同士の絡まりはなく、良好な形状が得られる。

【0077】なお、本実施例では、シングルウォールナノチューブと有機バインダーを混ぜたものをカーボンナノチューブ膜として形成した例について示したが、マルチウォールナノチューブや精製したシングルウォールナノチューブを有機バインダーと混ぜたものをカーボンナノチューブ膜として形成した場合にも適用できる。その場合は、図6の(6)に示した触媒金属等の不純物が露出することなく、パターニングされたカーボンナノチューブをマスクとして下地金属をエッチングし、マスク用アルミニウム膜をエッチングすることにより、図6の(7)に示したように、カソード配線とカーボンナノチューブ膜が同時に形成でき、ナノパーティクルを含むカーボンナノチューブ膜を用いる場合と比較して、工程の簡素化が図れ有利である。

【0078】【実施例4】次に実施例4について説明する。実施例3で、カーボンナノパーティクルを含むカーボンナノチューブをO<sub>2</sub>プラズマ処理で行った場合、図6の(6)に示すように、マスクされていない部分は、触媒金属等の不純物が残留する。この後さらにガス種を代えて触媒金属をドライエッチングすることが可能である。触媒金属は鉄、ニッケル、コバルト、イットリウム、ランタン等であるが、ミリング等のイオン性ガスによりスパッタすることができる。

【0079】さらに反応性ガス、特にハロゲン系のガス、たとえば、塩素、塩酸、三塩化ボロン、六フッ化硫黄、水素化プロム等を用いて反応性を向上させて触媒金

属を除去することができる。さらに、ラジカル等の反応性のガス種とともにイオン性のエッティングがより効果的である。反応性を向上させ反応を促進させるとともにイオン性ガスによりスパッタして、表面より反応生成物を除去することができる。

【0080】なお、実施例3で記述したようにマスク材としてアルミニウム膜を用いた場合、レジスト等、触媒金属と選択性のあるマスク材の変更もしくはパターニングの追加が必要な場合がある。しかし、アルミニウム膜に代えて、スパッタに対する耐性のある原子量の大きい金属、たとえば、金、モリブデン、タンゲステン等を用い、残留触媒金属がスパッタする時間で十分耐える厚みに調節して実施した場合、マスクの変更等がなく、工程の追加がなく、アルミニウムに比較して好ましい。

【0081】アルミニウム膜をそのまま使用した場合、アルミニウム膜も除去されるが、カーボンナノチューブが露出する時間を短く調節して劣化を抑えると、アルミニウム膜を別途除去する工程なしにパターニングされたカーボンナノチューブが形成される。

【0082】反応性ガス、特にハロゲン系ガスを用いて触媒金属である鉄、ニッケル、コバルト、イットリウム、ランタンを除去する場合、基板を加熱することにより除去を加速することができ、有効である。上記触媒金属のハロゲン化合物は常温では蒸気圧が低いが、加熱することにより蒸気圧を高くでき、除去が加速される。

### 【0083】

【発明の効果】以上のように、本発明に係るカーボンナノチューブのパターン形成方法によれば、絡まりあつたカーボンナノチューブ膜の微細なパターン形成を容易に行うことができるとともに、たとえば転写法では平坦性が良くまたパターン端部の形状が良好で、素子間の絶縁における信頼性が向上したカーボンナノチューブパターンを形成することができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の工程を示す図である。

【図2】実施例1の工程を示す図である。

【図3】実施例1の工程を示す図である。

【図4】実施例1の工程を示す図である。

【図5】実施例2の工程を示す図である。

【図6】実施例3の工程を示す図である。

### 【符号の説明】

2 基板

4 導電体配線

6 シングルウォールナノチューブ膜

8 マスク

12 布状物質

22 ガラス基板

24 カソード配線

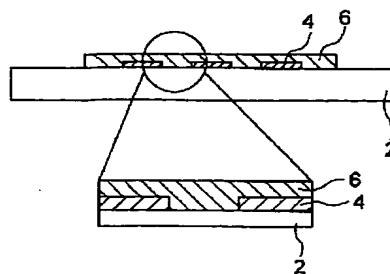
26 カーボンナノチューブ膜

28 アルミニウム膜

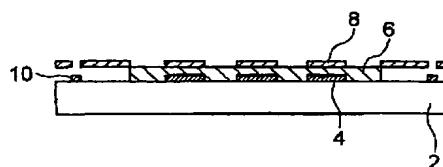
30 レジスト  
42 ガラス基板  
44 金属膜  
46 カーボンナノチューブ膜

48 アルミニウム膜  
50 レジスト  
52 不純物

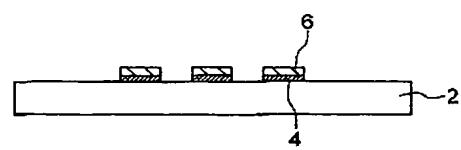
【図1】



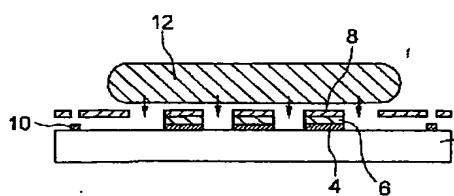
【図2】



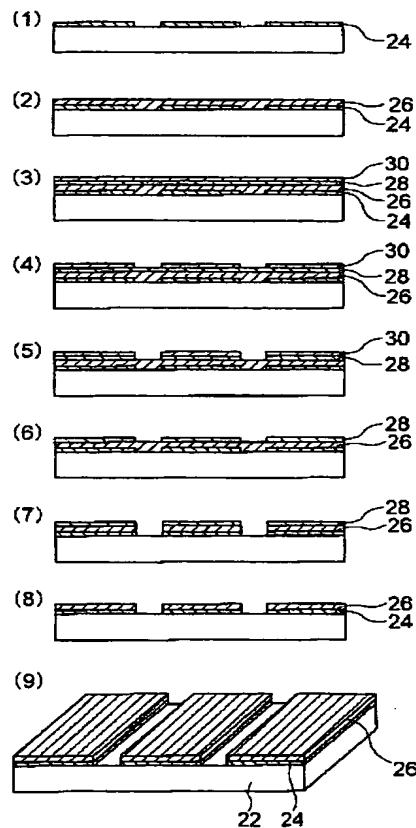
【図4】



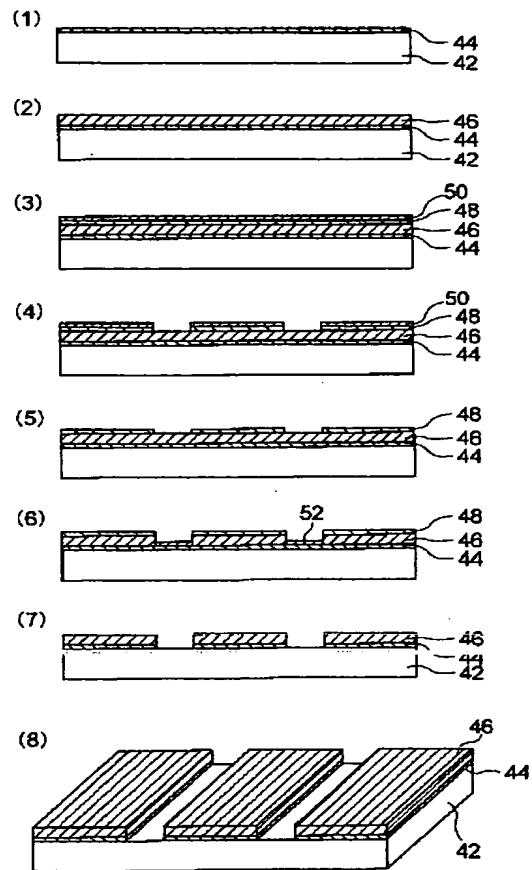
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 文則

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(72)発明者 小沼 和夫

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(72)発明者 岡本 明彦

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

Fターム(参考) 4G046 CC01 CC10